

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-003580

(43)Date of publication of application : 07.01.1997

(51)Int.Cl.

C22C 21/00
F28F 21/08

(21)Application number : 07-153210

(71)Applicant : SHOWA ALUM CORP

(22)Date of filing : 20.06.1995

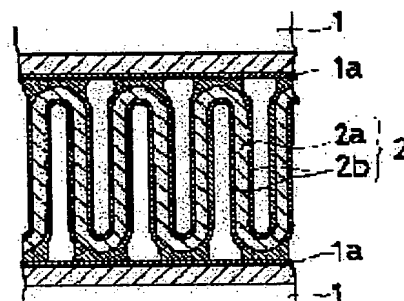
(72)Inventor : KANAI TOMIYOSHI
FURUTA SHOICHI
MUROOKA SHUICHI
KOBORI KAZUHIRO

(54) HEAT EXCHANGER MADE OF ALUMINUM ALLOY, EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a heat exchanger made of aluminum alloy, having excellent corrosion resistance under various environments.

CONSTITUTION: A tube 1 has a composition consisting of 0.06–0.5wt.% Cu and the balance aluminum with impurities, and Zn is applied and allowed to diffuse to and into the surface of the tube. A core material 2a of a fin 2 has a composition which consists of, by weight, 0.5–1.5wt.% Mn, one or ≥ 2 kinds among 0.5–2.0% Zn, 0.01–0.2% In, and 0.01–0.2% Sn, and the balance aluminum with impurities and in which the contents of Si, Fe, and Cu as the impurities are limited to $\leq 0.6\%$, $\leq 0.7\%$, and $\leq 0.05\%$, respectively. A brazing filler metal 2b of the fin has a composition in which one or ≥ 2 kinds among 0.5–2.0%, by weight, Zn, 0.01–0.2% In, and 0.01–0.2% Sn are incorporated into an Al–Si alloy, where the total content of In and Sn is regulated to 0.01–0.2% when In and Sn are simultaneously contained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 16.05.2006

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-3580

(43)公開日 平成9年(1997)1月7日

(51)IntCl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 21/00			C 2 2 C 21/00	J
F 2 8 F 21/08			F 2 8 F 21/08	A

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平7-153210

(22)出願日 平成7年(1995)6月20日

(71)出願人 000186843

昭和アルミニウム株式会社

大阪府堺市海山町6丁224番地

(72)発明者 金井 富義

堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内

(72)発明者 古田 正一

堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内

(72)発明者 室岡 秀一

堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウム株式会社内

(74)代理人 弁理士 清水 久義 (外2名)

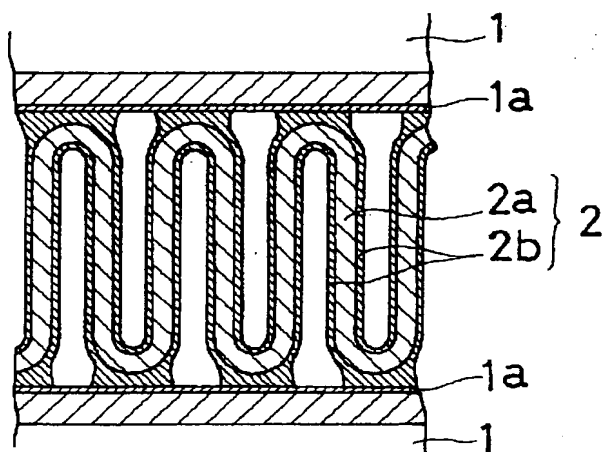
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器

(57)【要約】

【目的】各種環境下において良好な耐食性を有するアルミニウム合金製熱交換器を提供する。

【構成】チューブ1が、Cu:0.06~0.5wt%を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、チューブ表面にZnが被覆、拡散されている。フィン2の心材2aが、Mn:0.5~1.5wt%を含有し、さらにZn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%の1種または2種以上を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、不純物としてSi:0.6wt%以下、Fe:0.7wt%以下、Cu:0.05wt%以下にそれらの含有量が規制される。フィンのろう材2bは、Al-Si系合金にZn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%の1種または2種以上（ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%）が含まれてなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム合金製の熱交換チューブと、心材の表面にろう材が被覆されたアルミニウム合金製ブレージングシートからなるフィンとが組合わされるときともに、前記ろう材を介して接合された熱交換器において、

前記チューブが、Cu: 0.06~0.5wt%を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、チューブ表面にZnが被覆、拡散され、前記フィンの心材が、Mn: 0.5~1.5wt%を含有し、さらにZn: 0.5~2.0wt%、In: 0.01~0.2wt%、Sn: 0.01~0.2wt%の1種または2種以上（ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%）を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、不純物としてSi: 0.6wt%以下、Fe: 0.7wt%以下、Cu: 0.05wt%以下にそれらの含有量が規制され、前記ろう材がAl-Si系合金にZn: 0.5~2.0wt%、In: 0.01~0.2wt%、Sn: 0.01~0.2wt%の1種または2種以上（ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%）が含まれてなるものであることを特徴とする耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項2】 チューブ表面のZn濃度が0.8~5wt%、Zn拡散層の厚さが90~200 μ m、Zn濃度勾配が 4×10^{-3} wt%/ μ m以上に規定されている請求項1に記載の耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項3】 チューブにおける不純物としてのFeが0.3wt%以下に規制されている請求項1または2に記載の耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項4】 チューブの表面粗さがR_{max} 15 μ m以下に調整されている請求項1ないし3のいずれかに記載の耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項5】 心材の表面にろう材が被覆されたアルミニウム合金製ブレージングシートからなる熱交換チューブと、アルミニウム合金製のフィンとが組合わされるときともに、前記ろう材を介して接合された熱交換器において、

前記チューブの心材が、Cu: 0.06~0.5wt%を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、ろう材がAl-Si系合金にZn: 0.5~2.0wt%が含まれてなり、

前記フィンが、Mn: 0.5~1.5wt%を含有し、さらにZn: 0.5~2.0wt%、In: 0.02~0.2wt%、Sn: 0.02~0.2wt%の1種または2種以上（ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.02~0.2wt%）を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、不純物としてSi: 0.6wt%以下、Fe: 0.7wt%以下、Cu:

0.05wt%以下にそれらの含有量が規制されてなることを特徴とする耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項6】 チューブの心材における不純物としてのFeが0.3wt%以下に規制されている請求項5に記載の耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、自動車における凝縮器等の空気調和機用あるいはラジエーター等の放熱用として好適に用いられる熱交換器に関し、特に耐食性に優れた熱交換器に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車に搭載される上記のような凝縮器やラジエーター等に用いられるアルミニウム合金製の熱交換器は、使用上様々な腐食環境に晒される。例えば海水飛沫の多い環境や、これにさらに高温多湿が加わったり、あるいは酸性度の強い雨水に晒されることもある。あるいはアルカリ性の強い融雪剤に晒されたり、洗車時の水環境に晒されることもある。

【0003】このような腐食環境に耐え、優れた耐食性を実現するために、各種の提案がなされている。例えば、

①熱交換チューブにJIS A1050相当合金の押出しチューブ材を用い、熱交換フィンには、JIS A3003相当のAl-Mn系合金にZnを含有させた心材にJIS A4343相当のAl-Si系合金をろう材として被覆したブレージングシートを用い、前記フィンのろう材を介してチューブとフィンを接合した熱交換器、

②チューブに、JIS A3003相当合金心材の両面にJIS A4343相当合金ろう材を被覆したブレージングシートの電縫管を用い、フィンにJIS A3003相当合金にZnを含有させたシートを用い、前記チューブのろう材を介してチューブとフィンを接合した熱交換器、

③チューブに、JIS A1050等のAl純度99.5%以上の純アルミニウム押出材の表面にZnを溶射したものを用い、フィンに、JIS A3003相当合金にZnを含有させた心材にJIS A4343相当合金ろう材を被覆したブレージングシートを用い、前記フィンのろう材を介してチューブとフィンを接合した熱交換器、

④チューブに、JIS A1100等のAl純度99.0%以上の押出材の表面にZnを溶射したものを用い、フィンに、JIS A3003相当合金にZnを含有させた心材にJIS A4343相当合金ろう材を被覆したブレージングシートを用い、前記フィンのろう材を介してチューブとフィンを接合した熱交換器、等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記提案に係る熱交換器は、様々な使用環境に対して一様にかつ十分な長期耐食性を得ることができない場合があり、なお一層の耐食性の向上が望まれている。特に、海水飛沫などの塩素分の多い環境と融雪剤のある環境のいずれに対しても十分に耐食性を実現することは難しく、一方の環境下で良好な耐食性を示しても他方の環境下では十分な耐食性を得られないのが実情である。このため、両環境下で十分な耐食性を有する熱交換器の実現が望まれていた。

【0005】この発明は、このような技術的背景に鑑みてなされたものであって、耐食性に優れたアルミニウム合金製熱交換器、特に海水飛沫などの塩素分の多い環境及び融雪剤のあるアルカリ性の環境その他各種の環境下において良好な耐食性を有するアルミニウム合金製熱交換器の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】この発明の対象とするアルミニウム合金製熱交換器の一例を図1及び図2に示す。この熱交換器は、カークーラー用の凝縮器に用いられるものである。

【0007】これらの図において、(1)は扁平状の熱交換チューブ、(2)はコルゲートフィンで、これらは並列状態に交互に上下方向に配置されている。(3)

(4)は左右1対のヘッダーであり、チューブ(1)の両端に連通状態に接続されている。

【0008】前記チューブ(1)は、押出型材または電縫管からなるものであり、内部が仕切壁(1a)により複数の室に区画されて伝熱性能、耐圧性能が高められた、いわゆるハモニカチューブである。また、前記コルゲートフィン(2)は、チューブ(1)の幅とほぼ同じ幅のシート材をコルゲート状に成形してルーバーを切り起こしたものであり、シート材としてろう材層がクラッドされたアルミニウムブレイジングシートが用いられている。なお、チューブ(1)にブレイジングシートが用いられる場合には、フィン(2)としてろう材層の存在しないベア材が用いられる。

【0009】前記ヘッダー(3)(4)は、アルミニウムブレイジングシートを断面円形のパイプに成形したものからなり、周面には図2に示すようにチューブ挿入孔(5)が長さ方向に沿って間隔的に形成されるとともに、このチューブ挿入孔(5)に各チューブ(1)の両端が挿入接続されている。かつ左側ヘッダー(3)の上端周面には冷媒入口管(6)が接続される一方、右側ヘッダー(4)の下端周面には冷媒出口管(7)が接続されている。また、左右ヘッダー(3)(4)の上下端開口部は蓋体(8)によって閉塞されている。

【0010】なお、図1及び図2において、(9)

(9)は最外側のフィン(2)の外側に配置されたサイ

ドプレート、(10)(10)は左右ヘッダーをそれぞれ長さ方向に仕切ってチューブ(1)群によって構成される冷媒通路を蛇行通路に形成するための仕切板である。

【0011】図示に係る熱交換器では、冷媒入口管

(6)から左側ヘッダー(3)に流入した冷媒は、チューブ(1)群によって構成される冷媒通路を蛇行状に流れて右側ヘッダー(4)へと至り、冷媒出口管(7)から器外へと流出する。そして、冷媒がチューブ(1)を流通する間にフィン(2)を含む空気流通間隙を流通する空気と熱交換を行うものである。

【0012】而して、この発明の第1のものは、図3に示されるように、前記フィン(2)が心材(2a)の表面にろう材(2b)が被覆されたアルミニウムブレイジングシートにより構成され、アルミニウム合金製のチューブ(1)と該フィン(2)とがフィンのろう材(2b)を介して接合された熱交換器を対象とし、前記チューブ(1)が、Cu:0.06~0.5wt%を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、チューブ表面にZnが被覆、拡散され、前記フィン(2)の心材(2a)が、Mn:0.5~1.5wt%を含有し、さらにZn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%の1種または2種以上(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%)を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、不純物としてSi:0.6wt%以下、Fe:0.7wt%以下、Cu:0.05wt%以下にそれらの含有量が規制され、前記ろう材(2b)がAl-Si系合金にZn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%の1種または2種以上(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%)が含まれてなるものであることを特徴とするものである。

【0013】一般に、酸性ないしは塩分を含む中性の環境下においては、陰極防食作用によりチューブ(1)の耐食性向上を図ることが有効である。このためには、チューブ(1)の孔食電位を可及的貴にし、フィン(2)の心材(2a)の孔食電位を可及的卑にすることにより、チューブ(1)とフィン(2)との電位差を大きく確保し、もってフィン(2)の心材(2a)による犠牲防食作用をより大きくする必要がある。チューブ(1)とフィン(2)の合金組成は、まずかかる観点から決定されている。

【0014】即ち、チューブ(1)に含まれるCuはチューブの孔食電位を貴とするとともに、チューブ強度を向上する元素であるが、Cuが0.06wt%未満ではそれらの効果に乏しい。一方、0.5wt%を超えるとCu自体による孔食が発生する。従ってチューブに含まれるCuの含有量は0.06~0.5wt%に規定されなければならない。特に好ましいCu含有量の下限値は0.1

wt%であり、上限値は0.3wt%である。

【0015】一方、前記フィン(2)の心材(2a)におけるMnは心材の強度を向上させるための元素であるが、0.5wt%未満ではその効果に乏しい。逆に1.5wt%を超えると心材の孔食電位が貴となり、心材(2a)とチューブ(1)との間に十分な孔食電位差を確保することができなくなる。このため、フィン(2)の心材(2a)におけるMn量は0.5~1.5wt%に設定される必要がある。特に好ましいMn量の下限値は0.7wt%であり、上限値は1.3wt%である。また、心材中の不純物特にSiが0.6wt%を超え、Feが0.7wt%を超え、Cuが0.2wt%を超えても、やはり心材の孔食電位が貴となりチューブとの間に所望の電位差を得ることができない。従って、Si:0.6wt%以下、Fe:0.7wt%以下、Cu:0.05wt%以下にそれぞれ規制される必要がある。

【0016】また、この発明では、チューブ(1)の表面にZn被覆拡散処理を施すことにより、該Zn拡散層(1a)の犠牲腐食効果をも利用するものとしている。而して、チューブの表面Zn濃度が0.8wt%、Zn拡散層(1a)の厚さが90 μ m未満、Zn濃度勾配が 4×10^{-3} wt%/ μ m未満では、上記効果が十分でない場合がある。逆に、表面Zn濃度が5wt%を超え、Zn拡散層の厚さが200 μ mを超える場合には、Zn拡散層の腐食が早期に起こり、チューブに200 μ mを超える腐食が進行し、チューブの強度が低下するという欠点を派生するおそれがある。従って、チューブの表面Zn濃度は0.8~5wt%、Zn拡散層(1a)の厚さは90~200 μ m、Zn濃度勾配は 4×10^{-3} wt%/ μ m以上とするのが望ましい。なお、チューブ表面のZn被覆の方法は特に限定されることはない。一例として、チューブ材の表面に溶射によりZn層を形成する方法を挙げ得る。また、Znの拡散は、熱交換器の各構成部材の接合のためのろう付加熱により行えば良く、加熱条件を変えることにより表面のZn濃度、Zn拡散層の厚さ、Zn濃度勾配を制御することができる。

【0017】次に、融雪剤のあるアルカリ環境下においては、チューブ(1)の電位がより卑となり、陰極防食によるチューブの耐食性向上効果を期待できないことがわかった。例えば、融雪剤中ではJIS A1100の孔食電位は-1.45V(対S.C.E)、A1100へのZn溶射材の孔食電位は-1.40V(対S.C.E)、フィン材JIS A3003へのZn添加材の孔食電位は-1.43V(対S.C.E)となり、いわゆる電位の逆転が生じ、チューブ(1)の腐食が促進されることになる。このため、融雪剤のあるアルカリ環境下においては別途防食を図る必要がある。

【0018】そこで、前記チューブ(1)のZn拡散層(1a)をアルカリ環境下における防食作用にも寄与させるとともに、フィン(2)の心材(2a)及びろう材(2

b)にZn、In、Snの1種または2種以上を含有させたものである。つまり、Zn拡散層(1a)を形成し、あるいはフィンの心材(2a)及びろう材(2b)にZn、In、Snの1種または2種以上を含有させることにより、融雪剤のあるアルカリ環境下において、チューブ(1)、フィン(2)の表面に溶解度の小さい水酸化亜鉛等の皮膜が形成されてアルカリに対して防食作用を示し、その結果特別の防食用化成処理を施す必要がなくチューブの腐食発生を抑制することができる。かつ、フィン(2)もアルカリに対して防食されるので、フィンが有する陰極防食作用が損なわれることはない。

【0019】チューブ(1)の表面Zn拡散層(1a)を、アルカリ環境下の耐食性に対して有効に作用させるために、望ましくは前記と同様に、表面Zn濃度を0.8~5wt%、Zn拡散層の厚さを90~200 μ m、Zn濃度勾配を 4×10^{-3} wt%/ μ m以上に設定するのが良い。

【0020】一方、フィン(2)の心材(2a)およびろう材(2b)において、Zn、In、Snはアルカリ腐食環境下において心材およびろう材の防食を図る点で同一の作用を有するものであり、少なくとも1種が含有されれば足りるが、Znが0.5wt%未満、Inが0.01wt%未満、Snが0.01wt%未満(InとSnの両方が含有される場合はInとSnの合計が0.01wt%未満)では、防食効果に乏しい。逆に、Znが2.0wt%を超え、Inが0.2wt%を超え、Snが0.2wt%を超える場合(InとSnの両方が含有される場合はInとSnの合計が0.2wt%を超える場合)には、前記効果の増大がないばかりか、犠牲腐食層の腐食速度が早くなり、陰極防食効果が長続きしないという欠点を派生する。従って、Zn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%)の範囲で含有されなければならない。特に好ましい含有量は、Zn:0.8~1.7wt%(特に0.9~1.5wt%)、In:0.05~0.1wt%、Sn:0.05~0.1wt%(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.05~0.1wt%)である。

【0021】なお、フィン表面のAl-Si系ろう材におけるSi含有量は、一般的には、8~11wt%あるいはその近傍範囲に設定される。

【0022】ところで、前記チューブ(1)には、不純物の含有が許容されるが、これらの不純物特にFeが多いと次のような欠点を生じるおそれがある。即ち、チューブ(1)とフィン(2)あるいはチューブ(1)とヘッダー(3)(4)との接合部においてろう材が過剰に存在する場合、ろう付時にチューブ表面に流化したろう材がチューブ内に局部的に異常拡散することがあるが、チューブ(1)中のFeが多いとこのろう材拡散の核と

なり、異常拡散が起こりやすい。このようなろう材の異常拡散部分が腐食環境下に置かれると、該部分が優先的に腐食して短時間で冷媒漏れを起こすおそれがある。このため、チューブ(1)の不純物、特にFe量は少ないほど良く、望ましくは0.3wt%以下に規制されるのが良い。また、Fe量を少なくすることによって、フィン等による陰極防食作用が発揮されない場合であっても、チューブ(1)の孔食が少なくなり耐食性が向上するという効果もある。

【0023】また、チューブ(1)表面の表面粗さもうろ材拡散に影響を与える。即ち、チューブ表面が粗い場合、ろう付時にヘッダー(3)(4)表面に被覆されたりろ材がキャピラリー効果によりチューブ表面の微細凹部に流れ込んで、チューブ(1)へのSi侵食が発生し易くなる。そこで、チューブ(1)の表面粗さを最大高さ(R_{max})15μm以下に規制することによって、キャピラリー効果によるろう材の異常拡散を抑制するものである。特に好ましくは、最大高さ(R_{max})15μm以下に規制するのが良い。

【0024】次に、この発明の第2のものについて説明する。この発明は図4に示されるように、前記チューブ(1)が心材(1b)の表面にろう材(1c)が被覆されたアルミニウムブレイジングシートにより構成され、該チューブ(1)とアルミニウム合金製のフィン(2)とがチューブ(1)のろう材(1c)を介して接合された熱交換器を対象とし、前記チューブ(1)の心材(1b)が、Cu:0.06~0.5wt%を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、ろう材(1c)がAl-Si系合金にZn:0.5~2.0wt%が含まれてなり、前記フィン(2)が、Mn:0.5~1.5wt%を含有し、さらにZn:0.5~2.0wt%、In:0.02~0.2wt%、Sn:0.02~0.2wt%の1種または2種以上(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.02~0.2wt%)を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、不純物としてSi:0.6wt%以下、Fe:0.7wt%以下、Cu:0.05wt%以下にそれらの含有量が規制されてなることを特徴とするものである。

【0025】上記において、チューブ(1)の心材(1b)組成、フィン(2)の組成は、それぞれ上述した第1の発明におけるチューブ(1)の組成、フィンの心材(2a)の組成と同じであるが、改めて説明すると次のとおりである。

【0026】即ち、チューブ(1)の心材(1b)に含まれるCuは心材の孔食電位を貴とするとともに、チューブ強度を向上する元素であるが、Cuが0.06wt%未満ではそれらの効果に乏しい。一方、0.5wt%を超えるとCu自体による孔食が発生する。従ってチューブ心材(1b)に含まれるCuの含有量は0.06~0.5wt%に規定されなければならない。特に好ましいCu含有

量の下限値は0.1wt%であり、上限値は0.3wt%である。

【0027】一方、前記フィン(2)におけるMnはフィンの強度を向上させるための元素であるが、0.5wt%未満ではその効果に乏しい。逆に1.5wt%を超えるとフィン(2)の孔食電位が貴となり、フィン(2)とチューブ(1)との間に十分な孔食電位差を確保することができなくなる。このため、フィン(2)におけるMn量は0.5~1.5wt%に設定される必要がある。特に好ましいMn量の下限値は0.7wt%であり、上限値は1.3wt%である。また、フィン(2)中の不純物特にSiが0.6wt%を超え、Feが0.7wt%を超え、Cuが0.05wt%を超えても、やはりフィンの孔食電位が貴となりチューブとの間に所望の電位差を得ることができない。従って、Si:0.6wt%以下、Fe:0.7wt%以下、Cu:0.05wt%以下にそれぞれ規制される必要がある。

【0028】また、フィン(2)に含まれるZn、In、Snは融雪材のあるアルカリ環境下における耐食性を向上させるものである。即ち、Zn、In、Snの1種または2種以上を含有することにより、融雪剤のあるアルカリ環境下において、フィン(2)の表面に溶解度の小さい水酸化亜鉛等の皮膜が形成されてアルカリに対して防食作用を示し、その結果特別の防食用化成処理を施す必要がなくフィン(2)の腐食発生を抑制することができ、フィンが有する陰極防食作用が損なわれることはない。このように、Zn、In、Snはアルカリ腐食環境下においてフィンの防食を図る点で同一の作用を有するものであり、少なくとも1種が含有されれば足りるが、Znが0.5wt%未満、Inが0.01wt%未満、Snが0.01wt%未満(InとSnの両方が含有される場合はInとSnの合計が0.01wt%未満)では、防食効果に乏しい。逆に、Znが2.0wt%を超え、Inが0.2wt%を超え、Snが0.2wt%を超える場合(InとSnの両方が含有される場合はInとSnの合計が0.2wt%を超える場合)には、前記効果の増大がないばかりか、スクラップとして返り材となった時に他材料と混合できないなど材料選択上問題となるという欠点を派生する。従って、Zn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%)の範囲で含有されなければならない。特に好ましい含有量は、Zn:0.8~1.7wt%(特に0.9~1.5wt%)、In:0.05~0.1wt%、Sn:0.05~0.1wt%(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.05~0.1wt%)である。

【0029】また、チューブ(1)のろう材(1c)に含まれるZnは、ろう付加熱時にチューブの心材(1b)に拡散してZn拡散層を形成し、陰極防食作用を発揮する

とともに、アルカリ腐食環境下において水酸化亜鉛等の皮膜が形成されてアルカリに対して防食作用を示し、その結果チューブ(1)の腐食発生を抑制することができる。しかし、ろう材(1c)中のZn量が0.5wt%未満ではその効果に乏しい。逆に2.0wt%を超えても該効果の増大がないばかりか、ろう材層の腐食速度が早くて、陰極防食効果が長続きしないという欠点を派生する。従って、ろう材(1c)中のZn含有量は0.5~2.0wt%に設定する必要がある。特に好ましい含有量は0.8~1.7wt%である。なお、Al-Si系ろう材(1c)におけるSi含有量は、一般的には、8~11wt%あるいはその近傍範囲に設定される。

【0030】また、前記チューブ(1)の心材(1b)に含まれるFeが多いとろう材拡散の核となり、ろう材の異常拡散が起こりやすい。このようなろう材の異常拡散部分が腐食環境下に置かれると、該部分が優先的に腐食して短期間で冷媒漏れを起こすおそれがある。このため、チューブ心材(1b)の不純物、特にFe量は少ないほど良く、望ましくは0.3wt%以下に規制されるのが良い。また、Fe量を少なくすることによって、フィン(2)による陰極防食作用が発揮されない場合であっても、チューブ(1)の孔食が少なくなり耐食性が向上するという効果もある。

【0031】尚、チューブ(1)をブレージングシートにより構成する場合は、一般に、チューブ内には別途インナーフィンが挿入ろう付されるが、図4ではインナーフィンは省略してある。

【0032】

【作用】第1の発明においては、チューブに所定量のCuを含有せしめる一方、フィンの心材に所定量のMnを含有せしめるとともに不純物としてのSi、Fe、Cuを規制したから、チューブの孔食電位がより貴となり、フィンの心材の孔食電位がより卑となり、両部材間の孔食電位差はより大きくなる。従って、酸性あるいは中性環境下において、フィンの陰極防食作用が効果的に発揮される。また、チューブ表面に被覆形成されたZn拡散層、あるいはチューブ表面のAl-Si系ろう材中のZnがチューブ心材に拡散することによって形成された拡散層も陰極防食作用を発揮して、より耐食性に優れたものとなる。

【0033】また、フィンの心材に所定量のZn、In、Snの1種または2種以上が含まれ、あるいはフィンのろう材にも所定量のZn、In、Snの1種または2種以上が含まれており、チューブにZn拡散層が形成されているから、融雪剤の存在するようなアルカリ環境下において、フィンやチューブの表面に溶解度の小さい水酸化亜鉛等の皮膜が形成されて、アルカリに対して防食作用を示すものとなる。

【0034】また、チューブのFe量が一定値以下に規

制されている場合には、ろう材がチューブ内に異常拡散することに起因するチューブの耐食性悪化が防止される。

【0035】一方、第2の発明においては、チューブの心材とフィンの作用は上記の第1の発明のチューブとフィン心材の作用と同じであるが、チューブろう材中のZnがろう付加熱によってチューブ心材に拡散され、該拡散層がチューブの陰極防食作用及びアルカリ環境下における防食作用を発揮する。

【0036】

【実施例】次に、この発明の実施例を説明する。

【0037】(実施例A)図1及び図2に示した熱交換器を製作するに際し、熱交換チューブ(1)として、表1に示す各種組成のアルミニウム合金からなる肉厚0.7mmの押出偏平ハモニカチューブをそれぞれ複数個製作するとともに、チューブの厚さ方向の両面に、溶射法により10~15g/m²のZn溶射層を形成した。各チューブ(1)のZn被覆前(押出材のままのもの)及びZn被覆後の孔食電位(対S.C.E)は表1のとおりであった。

【0038】次に、コルゲートフィン(2)として、表1に示す各種組成の心材の両面にAl-Si系ろう材をクラッドした厚さ0.13mmのブレージングシートを成形したものをそれぞれ複数個用意した。各コルゲートフィンの心材及びろう材の孔食電位(対S.C.E)は表1のとおりであった。

【0039】一方、ヘッダー(3)(4)として、A3203アルミニウム合金心材の両面にAl-Si-Zn系合金をクラッドした厚さ15mmのブレージングシートを筒状に成形するとともに、チューブ挿入孔(5)を設けたものを用意した。

【0040】そして、前記チューブ(1)の長さ方向の両端を、1対のヘッダー(3)(4)のチューブ挿入孔(5)に差し込むとともに、隣接チューブ(1)(1)間に前記コルゲートフィン(2)を配置して熱交換器組立体とした。

【0041】こうして仮組した各種熱交換器サンプルに、フッ化物系フラックス懸濁液を塗布したのち、窒素雰囲気中で加熱した。加熱後のチューブ表面のZn濃度、Zn拡散層の厚さ、Zn濃度勾配は表1のとおりであった。

【0042】次に、各熱交換器サンプルについて、表2に示すような3種類の腐食試験を実施した。

【0043】そして、腐食試験後においてチューブに発生した最も深い腐食の深さを測定するとともに、腐食状態を目視観察した。その結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

試料No			発 明				比 較			
			1	2	3	4	5	6	7	8
チューブ	組成 (wt%)	Cu	0.3	0.10	0.5	0.06	0.02	0.30	0.30	A1190 材
		Fe	0.21	0.22	0.15	0.25	0.21	0.21	0.45	
		Al	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
	表面粗さ (R _{max})		5	4	13	3	5	20	5	
	孔食電位 (V) (チューブ素材)		-0.71	-0.73	-0.70	-0.74	-0.75	-0.71	-0.71	
	表面Zn量 (wt%)		2.0	3.0	1.0	4.0	2.0	2.0	2.0	
	Zn拡散層厚さ (μm)		120	100	110	120	120	120	120	
	Zn濃度勾配 (×10 ⁻² wt%/μm)		1.7	3.0	9.0	3.3	1.7	1.7	1.7	
フィン 心材	組成 (wt%)	Mn	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	A3003 +Zn
		Fe	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	
		Si	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	
		Cu	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	
		Zn	1.0	1.0	—	—	—	1.0	1.0	
		In	—	—	—	0.05	—	—	—	
		Sn	—	—	0.01	—	—	—	—	
		Al	残部	残部	残部	残部	残部	残部	残部	
フィン ろう材	孔食電位 (V)		-0.88	-0.90	-0.88	-0.87	-0.72	-0.88	-0.88	A4343 +Zn
	組成 (wt%)	Si	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	
		Zn	1.2	2.0	—	—	—	1.2	1.2	
		In	—	—	—	0.09	—	—	—	
		Sn	—	—	0.08	—	—	—	—	
耐食試験1	孔食深さ (μm)		120	100	110	120	210	250	190	A4343 +Zn
	腐食状態 (注1)		○	○	○	○	△	×	×	
	孔食深さ (μm)		120	100	110	120	350	400	310	
	腐食状態 (注1)		○	○	○	○	△	×	×	
	孔食深さ (μm)		80	50	100	50	120	100	100	
耐食試験3	腐食状態 (注1)		◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎

(注1) ◎: Zn拡散層内に浅いピット状腐食が発生
 ○: Zn拡散層内の腐食
 △: Zn拡散層を越えてピット状腐食が発生
 ×: ヘッダーのろう材がチューブに濡れ広がりSi侵食が発生

【表2】

腐食試験種類		試験条件
1	塩水噴霧試験 (SST)	JIS Z2371に準拠し、3000時間 行った。
2	酸性人工海水 間歇噴霧試験 (SWAAT)	酸性人工海水噴霧 (PH2.9、49℃、30分) と湿潤 (49℃、98%RH、90分) を720時 間交互に繰り返した。
3	融雪剤中浸漬 乾燥試験	CaCl ₂ 系融雪剤5%溶液への浸漬 (PH9.5、 35℃、6時間) と乾燥 (50℃、6時間) を720 時間交互に繰り返した。

表1の結果からわかるように、本発明実施品ではチューブの最大腐食深さがいずれもZn拡散層の厚さと同程度であり、フィン及びZn拡散層の陰極防食効果が明確に認められ、優れた耐食性を示すものであった。また、融雪剤存在下での耐食性にも優れていることがわかる。

【0045】これに対して、比較品ではチューブの最大腐食深さがいずれもZn拡散層の厚さを越えてピット状を呈しており、耐食性に劣るものであった。特に比較品6、7では、ヘッダーのろう材がチューブに濡れ広がって部分的にSi侵食が起こっており、深い腐食が認めら

れた。

【0046】(実施例B) チューブ(1)として、表3に示す組成の心材の両面に同表に示す組成のろう材が被覆されたブレージングシートの成形品を用いるとともに、フィン(2)として表4に示す組成のものを用い、チューブ(1)とフィン(2)との接合を前記チューブのろう材を介して行った以外は、上記実施例Aと同様にして各種の熱交換器を製作した。

【0047】

【表3】

試料No			発 明				比 較	
			9	10	11	12	13	14
心チ 材ユ 組 成 (wt%) ブ		Cu	0.3	0.10	0.5	0.06	0.02	0.30
		Fe	0.21	0.22	0.15	0.25	0.21	0.45
		Al	残部	残部	残部	残部	残部	残部
		孔食電位 (V)	-0.71	-0.73	-0.70	-0.74	-0.75	-0.71
ろチ ラユ 材 組 成 (wt%) ブ		Si	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
		Zn	1.2	2.0	0.7	1.0	1.0	1.2
		Al	残部	残部	残部	残部	残部	残部
		孔食電位 (V)	-0.89	-0.90	-0.86	-0.88	-0.88	-0.89
フイ ン 組 成 (wt%)		Mn	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
		Fe	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
		Si	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30	0.30
		Cu	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
		Zn	1.0	1.0	—	—	—	1.0
		In	—	—	—	0.08	—	—
		Sn	—	—	0.07	—	—	—
		Al	残部	残部	残部	残部	残部	残部
		孔食電位 (V)	-0.88	-0.90	-0.86	-0.87	-0.72	-0.88
耐食試験1	孔食深さ (μm)	60	60	60	60	100	120	90
		腐食状態 (注1)	○	○	○	○	△	△
耐食試験2	孔食深さ (μm)	60	60	60	60	120	210	110
		腐食状態 (注1)	○	○	○	○	△	△
耐食試験3	孔食深さ (μm)	55	58	58	55	60	58	60
		腐食状態 (注1)	◎	◎	◎	◎	◎	◎

(注1) ◎: Zn拡散層内に浅いピット状腐食が発生
 ○: Zn拡散層内の腐食
 △: Zn拡散層を越えてピット状腐食が発生
 ×: ヘッダーのろう材がチューブに濡れ拡がりSi侵食が発生

そして、得られた熱交換器サンプルについて、前記表2に示したのと同じ3種類の腐食試験を実施し、チューブに発生した最も深い腐食の深さを測定するとともに、腐食状態を目視観察した。その結果を表3に示す。

【0048】表3の結果から、本発明実施品は耐食性に優れていることがわかる。

【0049】

【発明の効果】この発明にかかる第1のものは、チューブに所定量のCuを含有せしめる一方、フィンの心材に所定量のMnを含有せしめるとともに不純物としてのSi、Fe、Cuを規制したから、チューブの孔食電位をより貴に、フィンの心材の孔食電位をより卑にでき、両部材間の孔食電位差を大きくすることができる。従って、酸性あるいは中性環境下において、フィンの陰極防食作用を効果的に発揮させることができる。また、チューブ表面に被覆形成されたZn拡散層も陰極防食作用を発揮して、より耐食性に優れたものとなる。一方また、フィンの心材に所定量のZn、In、Snの1種または2種以上が含まれ、あるいはフィンのろう材にも所定量のZn、In、Snの1種または2種以上が含まれており、かつチューブにZn拡散層が形成されているから、融雪剤の存在するようなアルカリ環境下において、フィンやチューブの表面に溶解度の小さい水酸化亜鉛等の皮

膜が形成されてアルカリに対して防食作用を発揮させることができる。その結果、各種の腐食環境に対して優れた耐食性を有する熱交換器となしえ、使用環境に対する適用範囲を拡大できる。

【0050】特にチューブ表面のZn濃度が0.8~5wt%、Zn拡散層の厚さが90~200μm、Zn濃度勾配が 4×10^{-3} wt%/μm以上に規定されている場合には、チューブ表面のZn拡散層の効果をさらに有効に発揮させることができる。

【0051】また、チューブにおける不純物としてのFeが0.3wt%以下に規制されている場合には、ろう材がチューブ内に異常拡散することに起因するチューブの耐食性悪化を防止できる。特に、チューブの表面粗さが $R_{max} 15 \mu m$ 以下に調整されている場合には、ろう材の異常拡散をさらに防止することができる。

【0052】一方、この発明の第2のものにおいては、チューブの心材に所定量のCuを含有せしめる一方、フィンに所定量のMnを含有せしめるとともに不純物としてのSi、Fe、Cuを規制したから、チューブ心材の孔食電位をより貴に、フィンの孔食電位をより卑にでき、両部材間の孔食電位差を大きくすることができる。従って、酸性あるいは中性環境下において、フィンの陰極防食作用を効果的に発揮させることができる。また、

チューブ表面のろう材中のZnがろう付加熱によって拡散し、この拡散層も陰極防食作用を発揮して、より耐食性に優れたものとなる。一方また、フィンに所定量のZn、In、Snの1種または2種以上が含まれており、かつチューブにもZn拡散層が形成されるから、融雪剤の存在するようなアルカリ環境下において、フィンやチューブの表面に溶解度の小さい水酸化亜鉛等の皮膜が形成されてアルカリに対して防食作用を発揮させることができる。その結果、各種の腐食環境に対して優れた耐食性を有する熱交換器となしえ、使用環境に対する適用範

囲を拡大できる。

【図面の簡単な説明】

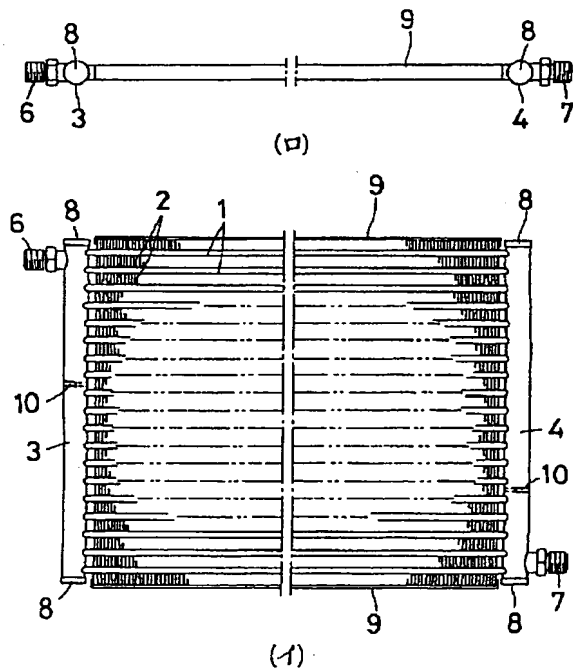
【図1】この発明を適用した熱交換器の一例を示すもので、(イ)は正面図、(ロ)は平面図である。

【図2】図1の熱交換器のチューブ及びフィンとヘッダーを分離して示す断面斜視図である。

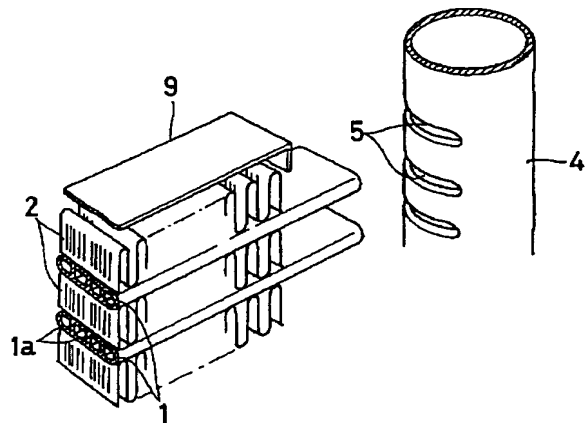
【図3】図2のIII-III線断面拡大図である。

【図4】チューブとフィンの構成を変えた図3相当の断面拡大図である。

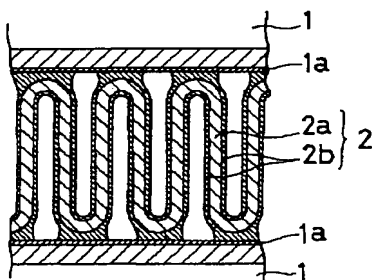
【図1】



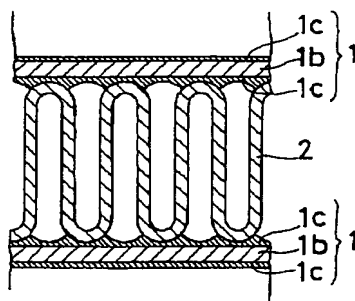
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 小堀 一博
堺市海山町6丁224番地 昭和アルミニウ
ム株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第4区分

【発行日】平成14年8月28日(2002. 8. 28)

【公開番号】特開平9-3580

【公開日】平成9年1月7日(1997. 1. 7)

【年通号数】公開特許公報9-36

【出願番号】特願平7-153210

【国際特許分類第7版】

C22C 21/00

F28F 21/08

【F I】

C22C 21/00 J

F28F 21/08 A

【手続補正書】

【提出日】平成14年6月13日(2002. 6. 13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウム合金製の熱交換チューブと、心材の表面にろう材が被覆されたアルミニウム合金製ブレージングシートからなるフィンとが組合わされるときとともに、前記ろう材を介して接合された熱交換器において、

前記チューブが、Cu:0.06~0.5wt%を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、チューブ表面にZnが被覆、拡散され、

前記フィンの心材が、Mn:0.5~1.5wt%を含有し、さらにZn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%の1種または2種以上(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%)を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、不純物としてSi:0.6wt%以下、Fe:0.7wt%以下、Cu:0.05wt%以下にそれらの含有量が規制され、前記ろう材がAl-Si系合金にZn:0.5~2.0wt%、In:0.01~0.2wt%、Sn:0.01~0.2wt%の1種または2種以上(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.01~0.2wt%)が含まれてなるものであることを特徴とするアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項2】 チューブ表面のZn濃度が0.8~5wt%、Zn拡散層の厚さが90~200 μ m、Zn濃度勾配が 4×10^{-3} wt%/ μ m以上に規定されている請求項1に記載のアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項3】 チューブにおける不純物としてのFeが0.3wt%以下に規制されている請求項1または2に記載のアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項4】 チューブのCu含有量が0.1~0.3wt%である請求項1ないし3のいずれか1項に記載のアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項5】 チューブの表面粗さが $R_{max} 15 \mu m$ 以下に調整されている請求項1ないし4のいずれか1項に記載のアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項6】 心材の表面にろう材が被覆されたアルミニウム合金製ブレージングシートからなる熱交換チューブと、アルミニウム合金製のフィンとが組合わされるときとともに、前記ろう材を介して接合された熱交換器において、

前記チューブの心材が、Cu:0.06~0.5wt%を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、ろう材がAl-Si系合金にZn:0.5~2.0wt%が含まれてなり、前記フィンが、Mn:0.5~1.5wt%を含有し、さらにZn:0.5~2.0wt%、In:0.02~0.2wt%、Sn:0.02~0.2wt%の1種または2種以上(ただしInとSnが同時に含まれる場合はInとSnの合計が0.02~0.2wt%)を含有し、残部アルミニウム及び不純物からなるとともに、不純物としてSi:0.6wt%以下、Fe:0.7wt%以下、Cu:0.05wt%以下にそれらの含有量が規制されてなることを特徴とするアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項7】 チューブの心材における不純物としてのFeが0.3wt%以下に規制されている請求項6に記載のアルミニウム合金製熱交換器。

【請求項8】 チューブの心材におけるCu含有量が0.1~0.3wt%である請求項6または7に記載のアルミニウム合金製熱交換器。

THIS PAGE BLANK (USPTO)